

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 49[1974]-60360

Japanese Cl.: 25(5) H2  
25(5) H1  
72 C340.1

Sequence Nos. for Office Use: 6681 37  
6690 33

Filing No.: Sho 47[1972]-104178

Filing Date: October 18, 1972

Publication Date: June 12, 1974  
(Total of 5 pages)

Examination Request: Not filed

ULTRA-THIN MICROPORE DIAPHRAGM

Inventor: Koichi Okita  
Osaka Works, Sumitomo Electric  
Industries, Ltd. 60 Okijima  
Minamino-cho, Konohana-ku,  
Osaka-shi

Applicant: Sumitomo Electric Industries, Ltd.  
5-15 Kitahama, Chuo-ku, Osaka-shi,  
Osaka-fu

Agent: Hidemitsu Aoki, patent attorney, and  
1 other

List of attached documents

(1) Specification	1 copy
(2) Drawing	1 copy
(3) Power of attorney	1 copy
(4) Duplicate of application	1 copy

[There are no amendments to this patent.]

### Claim

An ultra-thin micropore diaphragm characterized by the following facts: it is prepared using a processing method that processes a system composed of a fluoro-resin fine powder and a liquid pore-forming agent into a thin membrane-shaped film under compressive stress and shear stress; in this method, at least two layers in a composite laminated state are formed by processing for integration on a porous base material, and then other layers are peeled off, leaving only a layer of 20  $\mu\text{m}$  or thinner contacting the porous base material to obtain an ultra-thin micropore diaphragm.

### Detailed explanation of the invention

The present invention pertains to an ultra-thin micropore diaphragm with a thickness of 20  $\mu\text{m}$  or less and with a mean pore diameter of 1000 Å or smaller. More specifically, the present invention pertains to an ultra-thin micropore diaphragm prepared by forming two or more layers of fluoro-resin, such as polytetrafluoroethylene resin (hereinafter to be referred to as PTFE), in a composite laminated structure in the thickness direction of the diaphragm and integrated to each other on a porous base material, followed by peeling off other layers leaving only a layer of 20  $\mu\text{m}$  or thinner.

For micropore diaphragms of this type, in addition to the ability to concentrate at high efficiency, the processability per unit area should be high. For example, when it is used for electrodes of fuel cells, it should function to completely prevent leakage of the strong alkaline solution while feeding the fuel gas in large quantity. When it is used as a reverse osmosis diaphragm, the salt removal rate should be high, and the quantity of permeated liquid should be large. When it is used in separation of gases or isotopes, it should be capable of selectively permeating a large quantity of only the component with a long mean free path. A micropore diaphragm is characterized by the factors of mean pore diameter ( $r$ ), pore count ( $n$ ), and diaphragm thickness ( $l$ ). The function to separate different components depends on the value of the mean pore diameter, and the processability depends on the pore count and the diaphragm thickness. It is very difficult to increase the pore count significantly when the prescribed manufacturing method is adopted, and a significant reduction in thickness leads to a deterioration in strength. Consequently, conventional micropore diaphragms can hardly be used in practical applications.

In the prior art, several methods have been proposed to manufacture porous materials from PTFE resin. According to the method disclosed in Japanese Kokoku Patent No. Sho 35[1960]-18048, an inorganic filler is used as the pore forming agent. According to the method disclosed in Japanese Kokoku Patent Nos. Sho 40[1965]-11642, Sho 41[1966]-8385, and Sho 46[1971]-8589, PTFE resin is fully converted to a fiber form to obtain a paper-like porous

material. According to the scheme disclosed in Japanese Kokoku Patent No. Sho 42[1967]-13560, drawing is performed to form a porous material. However, all of the porous materials obtained using the aforementioned methods can only provide diaphragms with large pore diameter, and a mean pore diameter of 1000 Å or smaller is impossible to obtain. In said methods for manufacturing said porous materials with a large pore diameter, heating/sintering is performed at a temperature over the melting point of the PTFE resin. On the other hand, according to the scheme proposed in Japanese Kokoku Patent No. Sho 36[1961]-6735, a PTFE resin sheet in unsintered form is used in the sealing for a screw joint, and, according to the methods disclosed in Japanese Kokoku Patent Nos. Sho 42[1967]-15448 and Sho 44[1969]-11246, British Patent Nos. 1,273,717 and No. 1,273,718, and US Patent No. 3,407,249, unsintered sheets have relatively small pore diameters, and they display a water repellant function in electrodes for fuel cells.

However, all of said PTFE resin sheets have a thickness of 100 µm or more, and it is impossible to directly form a sheet with a thickness of 20 µm or less.

A porous material consisting of two or more layers with different pore diameters in the thickness direction is well known from the manufacturing method for electrodes for fuel cells described in US Patent No. 3,423,247. In this manufacturing method, fine carbon powder and a soluble polymer, especially a polyethylene fine powder, are heated and blended to form layer A. Then, this layer is laminated to layer B containing a catalyst, followed by molding and cooling for solidification. Finally, crosslinking irradiation is applied for fixing. In addition, according to the method described in US Patent No. 3,486,961, a PTFE layer and a fluoroethylene propylene copolymer (FEP) layer are laminated on the surface of a metal or ceramic, while the laminate is contacted with a heating roll for sintering. As a result, a laminate free of pores is formed. However, in this method, laminating and fusion are performed with little change in the thickness of the PTFE layer and FEP layer before laminating. Also, a film entirely free of pores is formed for use as a heat resistant, oil resistant and weatherproof material.

The present inventors performed extensive research and found that using a PTFE or another fluororesin unsintered sheet, two or more layers having nearly the same constitution as that of the ultra-thin micropore diaphragm are formed in a laminated structure on a porous base material without applying excessive compressive stress and shear stress, and then the upper layers are peeled off, leaving only the ultra-thin micropore layer of 20 µm or thinner on the surface of the porous base material so as to form the desired ultra-thin micropore diaphragm. As a result, the present invention was reached.

The present invention provides an ultra-thin micropore diaphragm characterized by the following facts: layer A as a thin film prepared by extruding, rolling or other paste processing of a composite made of PTFE or another fluororesin fine powder and a liquid pore-forming agent

and layer B as a paste thin film preferably having the same composition as that of layer A or having a different composition are set in a composite laminated state while subjected to thin film processing such that they are integrated to each other and then bonded under pressure on the surface of a porous base material; in this case, the ratio of the thickness of layer A to layer B immediately before said integrating processing should be selected appropriately to ensure that layer A is 20  $\mu\text{m}$  or thinner, and the layers are pressed and bonded so that said layer A is attached on the porous base material. For the pressed and bonded material, the adhesive strength between the layers depends on the properties of the porous base material. When a metallic porous material with a mean pore diameter of 1-10  $\mu\text{m}$  and with a porosity of 30-65% and prepared by sintering a powder alloy is used as the base material, the adhesive strength between layer A and layer B is weaker than that between layer A and the base material. Consequently, layer B can be solely and fully peeled off using a small force. Then, by means of a low molecular weight liquid, the liquid pore-forming agent is extracted to form pores in the PTFE or other fluororesin. However, after formation of pores, the peeling of layer B becomes very difficult. In this case, it has been found that the adhesive strength between layer A and the base material is weaker than that between layer A and layer B.

Layer A and layer B differ from each other with respect to the properties of the PTFE or other fluororesin fine powder and the liquid pore-forming agent, yes/no of filler, type of filler, thickness and orientation of the thin films before compositing, etc. Properties of the PTFE or other fluororesin fine powder include molecular weight (polymerization degree), mean grain size, distribution of the grain size, crystallinity, specific area value, plastic deformation property, type of the minute quantity of copolymerization component used as the modifier, such as hexafluoropropylene, ethylene trifluorochloride, vinylidene ethylene fluoride, propylene, etc., and its proportion (composition ratio), etc.

Properties of the liquid pore-forming agent include the viscosity of the liquid as a fluid, the solubility parameter (hereinafter to be referred to as SP) representing the chemical affinity, and the proportion of the liquid pore-forming agent with respect to the PTFE or other fluororesin fine powder.

Here, the SP value refers to the square root of the ratio of the coagulation energy density of the structural elements to the molecular volume. It is defined by Hildebrand and Scott, and is described in the following reference: Polymer Handbook published by Interscience Publishers, Chapter 4, pp. 341-368. Examples of inorganic compounds for the filler include metallic and ceramic fine powder, carbon powder, and various types of salts. Examples of organic compound fillers include low-molecular weight crystalline fine powder, polymer fine powder, etc. Examples include platinum powder, tungsten carbide powder, nickel powder, bronze powder, alumina fine powder, carbon black, titanium oxide, glass fine powder, vycor glass, glass fibers,

various ammonium salts (ammonium acetate, ammonium benzoate, ammonium chloride, ammonium formate, ammonium nitrate, ammonium sulfate, etc.), alkali metal salts (potassium acetate, sodium acetate, etc.), glycol and esters thereof, olefin base polymers (polyethylene, polypropylene), polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, and other halogenated olefin polymers. The above-listed fillers can be freely selected in a quantity range that enables plastic processing of the paste made of PTFE or other fluororesin fine powder and the liquid pore-forming agent.

The composition of layer A with a mean pore diameter of 1000 Å or smaller may be realized using one or several of the following schemes:

(1) It may be prepared by using PTFE or another fluororesin fine powder with a grain size of 0.25 μm or smaller, or (2) by using a liquid pore-forming agent with low viscosity and a low boiling point such that does not evaporate and dissipate in the paste processing, and (3) by containing an ultra-fine-grain filler of 0.1 μm or smaller.

On the other hand, the composition of layer B may be prepared as a paste thin film layer using one or several of the following schemes:

(1) It may be prepared by using PTFE or another fluororesin fine powder with a grain size of 0.35 μm or smaller, or (2) by using a liquid pore-forming agent with a viscosity of 15 cS or higher in processing, (3) a liquid pore-forming agent with a volumetric proportion of 0.35 or more, and (4) a filler that allows dissolution, extraction or decomposition, etc.

When two or more layers are bonded, for example, layer A with a thickness of 0.1 mm and with a small mean pore diameter and layer B with a thickness of 0.4 mm are set without air between them, and they are processed into a thin film, so that a bonded entasis composite structure of 2 layers, a 20 μm-thick layer A and a 80 μm-thick layer B, is formed. The composite film is then drawn under conditions that are not severe, that is, without excessive stress, so that it is in close contact with the porous base material, followed by peeling off of layer B. If needed, the film may be lightly rolled, and no peeling takes place in this case. Finally, the liquid pore-forming agent is completely extracted from layer A, so that pores can be formed.

In the following, an explanation will be given regarding the mechanism of formation of the thin film for the laminated material having two or more layers.

When thin film processing is performed using calender rolls, according to the theory of rolling of a resin material (for example, see: Gaskell: J. Applied Mechanics, Vol. 17, pp. 334-336; Mckelvey (translated by K. Ito): "Polymer processing engineering", pp. 183-196), the stress acting on the workpiece for rolling is not only reciprocally proportional to the roll nip spacing, but it also depends on the radius of the rolls, the rolling speed, the thickness of the workpiece, etc., and it can be represented by a numeric formula. Among the aforementioned factors, the reciprocal proportional relationship with the roll nip spacing has the most significant

effect. Consequently, when a film is rolled to an ultra-thin film of 30  $\mu\text{m}$  or thinner, naturally, a high load has to be applied. However, if the load is too high, during rolling of the thin film, the pattern of flow of resin becomes disturbed, and, as a result, many defects result.

According to the present invention, two or more layers are laminated for rolling to a thin film. In this case, for example, with a roll nip spacing of 100  $\mu\text{m}$ , it is possible to obtain a thin film of 100  $\mu\text{m}$ . In this case, when processing is performed to a thickness of 20  $\mu\text{m}$  for layer A with a small mean pore diameter (thickness of layer B is 80  $\mu\text{m}$ ), the stress of said 100  $\mu\text{m}$  nip acts, and it is merely about 1/5 the stress of a 20  $\mu\text{m}$  roll nip. However, after peeling off of the other layer, the characteristics of the obtained diaphragm depend on the thickness and pore diameter of layer A with a small mean pore diameter, and this is an amazing result. As the porous base material for reinforcement used in this case, one may adopt any material with a pore diameter of 0.1-500  $\mu\text{m}$ , a surface roughness of about 10  $\mu\text{m}$ , and a modulus of  $10^4 \text{ kg/cm}^2$  or higher. Especially, the most preferable material is a base material prepared using a sintered metal powder. More specifically, one may use nickel, copper, aluminum, or another metal or alloy.

In the following, an explanation will be given regarding the properties defined in the present invention and their measurement methods.

The mean grain size and grain size distribution of PTFE or other fluororesin powder can be directly determined by means of 50,000x electron micrographs. The weight-average grain size distribution can be determined by analyzing the grain size distribution function from the Stokes formula using schlieren photographs indicating variation in the refractive index when PTFE or another fluororesin water-base dispersion is precipitated in an ultra-centrifugal field. Usually, the grain size at the frequency of 0.5 is taken as the weight average grain size.

For the powder or paste in the present specification, the plastic deformation property can be determined relatively from the stress-strain relationship in compressive molding, and it can be expanded in the same way as in the above for the filler-containing material.

The gas permeability of the micropore diaphragm can be computed from the molar quantity flowing in 1 min under a prescribed capacity or under a prescribed pressure, and the mean pore diameter can be computed from the diffusion coefficient throughout the diaphragm. For the diaphragm with ultra-fine pores, it is also possible to determine the pore diameter distribution and mean pore diameter from the BET-type capillary condensation mechanism. Usually, a mercury press-in method cannot be adopted since the sample for measurement would be compressed and deformed under high pressure. The diaphragm with ultra-fine pores of the present invention can be used in various applications over a wide range due to its good properties, such as adjustable porosity, very high chemical resistance, and excellent thin film property. Examples of applications include filtering material for chemicals of high corrosivity, such as mineral acids or hydrofluoric acid, etc., diaphragm for electrodes in fuel cells that require

prevention of leakage of the liquid of the strong alkaline electrolyte solutions and efficient permeability of the fluid used as the fuel, recovery and concentration of helium from natural gas by means of gas isolation, a diaphragm for concentration of isotopes from uranium hexafluoride gas, a diaphragm for recovery of salts, such as heavy metal salts, table salt, etc., in industrial wastewater or for softening water by means of reverse osmosis, a reverse osmosis plant diaphragm for generating freshwater from sea water, a diaphragm for collecting air from sea water (artificial gills), blood vessels, kidneys, etc., as artificial organs, etc.

In the following, an explanation will be given in more detail regarding application examples of the present invention.

#### Application Example 1

With a volume fraction of 32%, Difloil #1 (fluoro oil manufactured by Daikin Kogyo K.K.) was added to 100 g of PTFE resin with a weight average grain size of 0.17  $\mu\text{m}$ . After 200 mL of Freon 113 were mixed and the mixture was shaken, the entirety was set in an evacuated state to evaporate only the Freon 113. (Composition A). On the other hand, 40% of commercially available mineral oil, White Oil, was added to 100 g of PTFE resin F-108 manufactured by Daikin Kogyo K.K. to form composition B. Said compositions A, B were molded under a pressure of 30  $\text{kg}/\text{cm}^2$  to form strips with a thickness of 4 mm and a width of 20 mm. Using a calender roll, rolling was performed in the direction at a right angle to the direction of extrusion, and rolling was performed to a thickness of 0.2 mm. Then, only composition A was rolled again to 50  $\mu\text{m}$ . Said layer B of 200  $\mu\text{m}$  and said layer A of 50  $\mu\text{m}$  were laminated with no vapor entering the portion between them. The laminate was rolled monolithically to an overall thickness of 60  $\mu\text{m}$ . Then, the 60  $\mu\text{m}$  laminated sheet was bonded under pressure so that layer A was bonded to a porous base material prepared from a sintered alloy made of nickel powder of 1-10  $\mu\text{m}$ . Then, from one end of the pressed and bonded material, only layer B of about 50  $\mu\text{m}$  was pulled in the pressing direction, so that layer A of about 10  $\mu\text{m}$  appeared at the surface. Finally, by means of Freon 113, Difloil #1 was fully extracted, and the obtained film had a mean pore diameter of 260 Å, an argon gas permeability coefficient of  $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{min}$ . For the sample without peeling of layer B, the mean pore diameter was 240 Å, and the permeability was  $1.65 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{min}$ . Consequently, after removal of layer B, the permeability nearly doubled, while the mean pore diameter remained nearly the same.

#### Application Examples 2-5

A laminated sheet was bonded under pressure on a nickel porous base material just as in Application Example 1, except that the thickness ratio of layer A and layer B and the thickness

after integrated rolling were changed to those listed in Table 1. The properties of the samples after peeling of layer B are also listed in the following table.

Table 1

実施例 番号	配合A の厚み	配合B の厚み	一体化後 の厚み	圧着前のA 層の厚み	平均 孔径	透過係数
2	100 $\mu$	400 $\mu$	50 $\mu$	10 $\mu$	300 $\text{\AA}$	$5.52 \times 10^{-3}$
5	200 $\mu$	400 $\mu$	50 $\mu$	20 $\mu$	180 $\text{\AA}$	$2.16 \times 10^{-3}$
4	50 $\mu$	100 $\mu$	30 $\mu$	10 $\mu$	250 $\text{\AA}$	$3.42 \times 10^{-3}$
5	100 $\mu$	100 $\mu$	30 $\mu$	15 $\mu$	160 $\text{\AA}$	$2.39 \times 10^{-3}$
比較例 1	200 $\mu$	-	50 $\mu$	45 $\mu$	140 $\text{\AA}$	$1.18 \times 10^{-3}$
2	-	400 $\mu$	60 $\mu$	-	400 $\text{\AA}$	$2.45 \times 10^{-3}$
3	100 $\mu$	100 $\mu$	65 $\mu$	30 $\mu$	240 $\text{\AA}$	$2.45 \times 10^{-3}$

- Key: 1 Application Example No.  
 Thickness of composition A  
 Thickness of composition B  
 Thickness after integration  
 Thickness of layer A in pressed and bonded material  
 Mean pore diameter  
 Permeability  
 2 Comparative Example

### Application Example 6

10 parts of oil furnace activated carbon with a surface area of 165 m<sup>2</sup>/g, a porosity of 21%, and a mean pore diameter of 250 Å and 7 parts of platinum black were blended by agitating with a PTFE emulsion. In this case, 4 parts of Triton X-100 were added into the PTFE emulsion, followed by diluting the solution to double the volume such that no coagulation took place. This was then coated uniformly on a nickel porous base material with a thickness of 0.8 mm. The result was kept moist such that while the excess moisture dried and dissipated, no cracks developed on the coating film. The 50  $\mu$ m sheet (with 10  $\mu$ m of layer A) of Application Example 2 was applied under pressure so that layer A contacted the surface of the catalyst. Then, layer B was entirely peeled off. Finally, Freon 113 was used to completely extract the liquid pore-forming agent, forming an electrode for a fuel cell with a lead wire contacting the nickel porous base material. When this electrode, which had a mean pore diameter of only about 300 Å, was assembled in a fuel cell, it displayed a sufficient water repellant property for the electrolyte, and it could be used for a long period of time. Since layer A is only 10  $\mu$ m, the fuel gas can diffuse quickly, and this leads to an increase in the reaction current density per unit area.



Application Example 7

The diaphragm prepared in Application Example 5 was assembled in a cell for reverse osmosis. Then, 4000 ppm saline was fed under a pressure of  $75 \text{ kg/cm}^2$  and at 200 cc/min. It was found that the permeated solution had a concentration of 150 ppm, that is, the salt removal rate was 96%, and, with an effective area of  $7.6 \text{ cm}^2$ , the liquid permeability quantity was 20 g/h.



## 特 許 願 書

昭和47年10月18日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称  
極薄微細孔隔膜

2. 発明者  
居所  
氏名  
大坂市此花区恩貴島南之町60番地  
住友電気工業株式会社大阪製作所内  
沖田 晃 一 (ほか1名)

3. 特許出願人  
住所  
名称 (213) 住友電気工業株式会社  
代表者 社長 阪本 秀実  
大坂市東区北浜5丁目15番地  
4角10.19  
出願第二書  
(原本0部)

4. 代理人  
住所  
氏名 (7085) 弁理士 青木 秀実  
大坂市此花区恩貴島南之町60番地  
住友電気工業株式会社内  
(電話大阪 461-1031)  
(ほか1名)

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通  
(2) 図面 1 通  
(3) 委任状 1 通  
(4) 願書副本 1 通

明 細 書

1. 発明の名称

極薄微細孔隔膜

2. 特許請求の範囲 (要)

弗素系樹脂微粉末と液状増孔剤とからなる系を、圧縮応力と剪断応力のもとで薄膜状フィルムに加工する方法において、少なくとも2つ以上の複合積層状態で多孔性支持体と一体化加工し、次いで多孔性支持体と接している20μ以下の層だけを残すように他層を剝離除去することにより得られる極薄微細孔隔膜

3. 発明の詳細な説明

本発明は20μ以下の厚みを有し、かつその平均孔径が1000Å以下であるような極薄微細孔隔膜に関するものであり、更に詳しくは四弗化エチレン樹脂(以下PTFEと略称)等の弗素樹脂からなる隔膜の厚み方向において、少なくとも2つ以上の層からなる複合構造の状態で多孔性支持体と一本化加工し、次いで20μ以下の層だけを残すように他層を剝離除去することによって得られる極薄微

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49-60360

④公開日 昭49.(1974)6.12

②特願昭 47-104178

②出願日 昭47.(1972)10.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6681 37

25(5)H2

6681 37

25(5)H1

6690 33

72 C340.1

細孔隔膜に関するものである。

この種の微細孔隔膜は異つた成分の滲透、あるいは濃縮を効率よく行なうと同時に単極表面あたりでの処理能力が大きいことが要求される。たとえば燃料電池用電極では強アルカリ溶液の漏液を完全に防止する機能と大量の燃料気体を供給する機能であり、逆浸透膜においては塩排除率が高く、かつ透過液量が多いこと、気体同志の分離、あるいは同位体分離においては平均自由行路の大きい成分のみを選択的に多量透過させる能力を有することである。微細孔隔膜は平均の気孔径( $r$ )、気孔数( $n$ )、および膜厚( $l$ )によつて特徴づけられ、その平均気孔径の値によつて異種成分の分割機能が決定され、気孔数と膜厚の値によつて処理能力が決定される。気孔数を大巾に増すことは特定の製造法の枠内では非常にむづかしく、また厚みの急激な減少も機械的強度を損なうため実用的な手段になり難いという欠点を有していた。

従来、PTFE樹脂からなる多孔質体の製造方法は特公昭35-18043号明細書のごとく無機充填剤を

造孔剤とするもの、特公昭 40-11642 号、41-8385 号、46-8589 号明細書のように PTFE 樹脂を完全に繊維状化して紙状の多孔質体をうるもの、特公昭 42-13560 号明細書では延伸することによる多孔質化などが公知である。しかるにこれらの方法によつて得られる多孔質体は全て大きな気孔径を有する隔膜を供給だけであつて  $1000\text{\AA}$  以下の平均気孔径にはならない。これらの大きな気孔径を製造する方法は全て PTFE 樹脂の融点以上に加熱、焼結したものであるのに対し、特公昭 36-6735 号明細書は未焼成のままの PTFE 樹脂シートがネジ懸用シールに使え、特公昭 42-15448 号、44-11246 号、英国特許 1273717 号、1273718 号、米国特許 3407249 号明細書ではこの未焼成シートが比較的小さな気孔径を有し、燃料電池用電極の撥水作用をなすことが公知である。

しかるにこれらの PTFE 樹脂シートは全て  $100\mu$  以上の厚みを有するものであつて直接的に  $20\mu$  以下の厚みにすることは不可能であつた。

厚み方向に 2 種以上の孔径からなる多孔質体に関

-3-

とも 2 つ以上の複合構造の状態多孔性支持体と一体化加工し、次いで上層を剝離除去することにより該多孔性支持体表面に  $20\mu$  以下の極薄微細孔層を有する隔膜をうることに成功し、本発明に達した。

本発明の製造法は PTFE 等の弗素樹脂微粉末と液状造孔剤の配合物を押出・圧延等のペースト加工により薄膜した A 層と、該 A 層と同一組成でも良いが好ましくは異なる組成からなるペースト薄膜 B 層とを複合状態においてさらに薄膜化加工する事により一体化させ、次いで多孔性支持体表面に圧着させる。この時一体化加工する直前の A 層と B 層の厚み比率、および一体化加工後の厚みによつてたとへば A 層を  $20\mu$  以下になるように選択し、かつこの A 層が多孔性支持体に付着するように圧着する。この圧着物における各層の接着力は用いる多孔性支持体の性質とも関係するが粉末合金から焼結した  $1\mu$ ~ $10\mu$  程度の平均孔径、30~65 % の気孔率をもつ金属多孔質体を支持体とする時 A 層 - B 層の方が A 層 - 支持体よりも弱くなり、わずかな力で B 層の

してはたとへば米国特許 3423247 号明細書に記載されている燃料電池用電極の製造法において公知である。しかもその製造法は微細なカーボン粉末と可溶性ポリマー特にポリエチレン微粉末とを加熱混合した A 層とさらに触媒を含む B 層とを張りあわせた状態のまま成形後冷却固化し、最後に照射架橋により固定することを特徴としている。また米国特許 3486961 号明細書においては PTFE 層と弗素化エチレンプロピレン共重合体 (FEP) 層を金属またはセラミック表面に積層すると同時に加熱ロールと接触・焼結することによつて無孔性ラミネートにする製造法も記載されている。しかるにこの方法は、複合前 PTFE 層と FEP 層の厚みをほとんど変化させることなく積層・融着することを特徴としており、また完全な無孔性フィルムを形成することにより耐熱、耐油、耐候性材料を供給している。

本発明者らは PTFE 等の弗素樹脂の未焼成シートを用い、過大な圧縮応力と剪断応力を発生させないために該極薄微細孔層とほぼ同じ組成からなる層の少なく

-4-

みを完全に引き剥ぐことができる。次いで低分子液体によつて液状造孔剤を抽出除去し、PTFE 等の弗素樹脂層を開孔させるのだが、開孔した後で B 層のみを剝離するのが非常にむづかしく、この時には A 層 - 支持体の接着力が A 層 - B 層よりも弱くなることを見出した。

薄膜 A 層と B 層の違いは PTFE 等の弗素樹脂微粉末、液状造孔剤の物性、充填剤の有無、あるいは種類、更には複合前薄膜の厚さ、配向性などがあげられる。PTFE 等の弗素樹脂微粉末の物性値には分子量（重合度）、平均粒子径、あるいはそれらの分布の効果、結晶化度、比表面積、値塑性変形性、更に交性剤として用いられる微量の共重合体成分たとへば六弗化プロピレン、三弗化塩化エチレン、弗化ビニリデンエチレン、プロピレンなどの種類やその成分比（組成比）をあげることができ

る。液状造孔剤の物性としては流体としての粘性、化学的親和性を表わす溶解値パラメーター値（以下 S P 値と略称）があり、更に PTFE 等の弗素樹脂

-5-

-6-

微粉末に対する配合比率の効果もある。

ここでいうSP値とは構成元素の凝集エネルギー密度と分子容の比の平方根で表わされ、

HildebrandとScottによつて定義されたものであり、Interscience publishers 発行、Polymer Handbook の第4章341~348頁に記載されている。

充填剤の無機化合物には金属や、セラミックスの微粉末、カーボン粉末、種々の塩があり、有機化合物充填剤には低分子結晶性微粉末、高分子微粉末などがある。具体的には白金粉、タングステンカーバイド粉、ニッケル粉、青銅粉、アルミナ微細粉、カーボンブラック、酸化チタン、ガラス微粉末、バイコールガラス、ガラスファイバー、種々のアンモニウム塩（酢酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、塩化アンモニウム、碳酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなど）アルカリ金属塩、（酢酸カリ、酢酸ナトリウムなど）、グリコールとそのエステル類、オレフィン系ポリマー（ポリエチレン、ポリプロピレン）ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデンなどのハロ

-7-

たとえば厚さ0.1%の小平均孔径A層と厚さ0.9%のB層を中間に空気が混入しない状態で0.1%厚に薄膜加工すると20μのA層と80μのB層の2本のエンタンス連結複合構造になる。この複合フィルムを絞り出しの強くない条件すなわちあまり過大ではない応力のもとに多孔質支持体と密着させ、次いでB層を剝離除去する。もし必要ならば再度軽度圧延しても良いがほとんどは剝離のままで良い。最後にA層に含まれる液状造孔剤を完全に抽出することによつて開孔することができる。

ここで二つまたはそれ以上の層を積層材として更に薄膜化する時の機構についてのべる。

カレンダーロールを用いて薄膜化加工する時、樹脂材料の圧延理論たとへばJ. Applied mechanics 17巻334~338頁のGaskellの報文、あるいは、McKelvey 著、伊藤勝彦訳「高分子加工工学」

183~198頁によると、被圧延材の受ける応力（これは、ロール自体が受ける応力とも等しくなる）はロールニップ間隙に逆比例するのみならずロール半径、ロール速度、被圧延材厚み、などに関す

るゲン化オレフィンポリマーがある。これらの充填剤はPTFE等の弗素樹脂微粉末と液状造孔剤とからなるペースト系の塑性加工が可能な範囲の量であれば自由に選択できる。

1000Å以下という平均孔径の小さいA層の組成には

(1)たとえば粒子径が0.25μ以下のPTFE等の弗素樹脂微粉末を用いるか、あるいは(2)ペースト加工時には蒸発揮散しない程度の低粘性、かつ低沸点の液状造孔剤を用いるか、さらには(3)0.1μ以下の極微粉充填剤を含有させるなどの方法の1つまたは2つ以上の併用によつて達成される。

一方B層の組成は

(1)0.35μ以上の平均粒子径からなるPTFE等の弗素樹脂微粉末、(2)加工時に15センチストークス以上の粘性を有する液状造孔剤、(3)液状造孔剤の体積分率として0.35以上、(4)溶解、抽出あるいは分解可能な充填剤などの方法を1つまたは2つ以上併用したペースト薄膜層から製作できる。

二つまたはそれ以上を積層体に密着させるには、

-8-

る数式で表現される。これらの因子の中でロールニップに逆比例する効果が最も大きく、そのためたとえば30μ以下という極薄膜化圧延を行なうには必然的に生ずる大荷重によつて加工せねばならない。荷重が大きすぎると薄膜状フィルムの圧延時に樹脂の流れ方に乱れを生じ、結局欠陥を多発させることになる。

本発明におけるように二つまたはそれ以上からなる層を積層体として薄膜化圧延する時にはたとえば100μのロールニップ間隙では100μの薄膜化フィルムを得るが、この時の小平均孔径A層の厚み20μ（B層厚み80μ）の加工に100μロールニップの応力が作用したことになり、20μロールニップの応力の約1/5にすぎない。それにもかかわらず剝離除去後の隔膜の特性はこの小平均孔径A層の厚みと孔径によつて決まるとは驚異に値する。ここで用いる補強用の多孔性支持体には0.1~500μの開孔径、10μ程度の表面粗度、 $10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 以上の弾性係数を有する材質からなるものは全てのもが適用できる。最も好ましいのは粉末焼結金属の

-9-

-10-

手法によつて得た支持体であり、具体的には鉄、ニッケル、銅、アルミニウムなどの金属あるいは合金が実用的である。

以下には、本発明に規定した特性値の性質と測定法を説明する。

PTFE 等の弗素樹脂粉末の平均粒子径、粒度分布は倍率 50,000 倍の電子顕微鏡写真により直接決定することができる。重畳平均粒度分布は PTFE 等の弗素樹脂水分散液を超速心分離力場で沈降する時の屈折率変化をシユリーレン写真により、ストークス関係式から粒度分布関数に解析して得られるが、一般には頻度 0.5 における粒度径を重畳平均粒子径と呼ぶ。

本明細書でのべる粉末、あるいはペースト系の塑性変形性は圧縮成形時の圧力-歪関係から相対的に決定でき、充填剤含有物についても同様に拡張できる。

微細孔径隔膜の気体透過度は一定容量、あるいは一定圧力のもとで一分間に流れるモル数によつて、さらに平均気孔径はこの隔膜を通しての拡散係数

-11-

PTFE 樹脂 100 g にダイフロイル #1 (ダイキン工業社製弗素油) を体積分率にて 32% 加える。

200ml のフレオン-118 を混入・振盪してのち全体を減圧下にフレオン-118 のみを蒸発させる。

(配合 A) 一方ダイキン製 PTFE 樹脂 F-103

100 g に市販鉄物油のホ  $\Sigma$  イトオイルを 40% 加えて配合 B とする。この配合物 A+B を  $30\text{kg/cm}^2$

の圧力で型押し、次いで厚み 4%, 巾 20% のストリップ状となす。カレンダーロールを用いて押出

とは直角方向に 0.2% 迄圧延し、配合 A だけは更に 50  $\mu$  にまで再圧延する。200  $\mu$  の B と 50  $\mu$  の A を

中  $\Sigma$  に蒸気が混入しない状態で積層し、全体が 60  $\mu$  になるように一体化圧延したのち、1  $\mu$ ~10  $\mu$

のニッケル粉末より焼結合金の方法で製作した多孔性支持体に A 面が付くように積層 60  $\mu$  シートを圧着する。この圧着物の一端から約 50  $\mu$  の B 層のみを圧着した方向に引張ると約 10  $\mu$  の A 層が表面に現われてくる。最後にフレオン-118 にてダイ

フロイル #1 を完全に抽出したものは平均気孔径 200  $\text{\AA}$ 、アルゴンガスの透過係数は  $2.8 \times 10^{-5}$

から計算できる。超微細孔隔膜では BET 型の毛管凝縮法概からも気孔径分布と平均気孔径を求めることもできるが通常の水銀圧入法は被測定試料が高圧下に圧縮変形してしまい、利用できない。

本発明による微細孔径隔膜は調整された気孔率、極端な耐薬品性、秀れた薄膜状フィルム性などによつて広範囲の用途において極めて有用である。腐食性の大きいとへば硫酸や弗素などの化学薬品の透過材、強アルカリ電解溶液の漏液防止と燃料用流体の効率的透過を必要とする燃料電池用電極の隔膜、ガス分離用として天然ガスからヘリウムの回収、凝縮や六弗化ウランガスよりの同位体濃縮用隔膜、工業廃水中の重金属塩や食塩などの逆浸透法による塩回収あるいは軟水化用隔膜、特に海水淡水化のための逆浸透プラント隔膜、海中からの気体の採取用隔膜 (人工えら)、人工臓器としての血管、ジン臓などがある。

以下には本発明の実施例によつて更に詳細に説明する。

実施例 1. 重畳平均粒子径が 0.17  $\mu$  であるような

mole/cm<sup>2</sup>  $\cdot$   $\frac{\text{cm}^3}{\text{H}_2}$  min であつた。剥離しないで B 層が

付いているものは平均気孔径 240  $\text{\AA}$ 、透過係数

$1.65 \times 10^{-5}$  mole/cm<sup>2</sup>  $\cdot$   $\frac{\text{cm}^3}{\text{H}_2}$  min であり、B 層を除去す

ることによつて透過係数が約 2 倍に、平均気孔径はほぼ同一のままであつた。

実施例 2~5. 実施例 1 の A と B の厚さ比および一体化圧延後の厚みを第一表のように変えた積層シートをニッケル多孔性支持体と圧着し、次いで B 層を剥離したものの性能は次表のようになつた。

第一表

実施例番号 配合 A の厚み 配合 B の厚み 一体化後の厚み 圧着物の A 層の厚み 平均気孔径 透過係数

2 100  $\mu$  400  $\mu$  50  $\mu$  10  $\mu$  300  $\text{\AA}$   $3.52 \times 10^{-5}$

3 200  $\mu$  400  $\mu$  50  $\mu$  20  $\mu$  180  $\text{\AA}$   $2.14 \times 10^{-5}$

4 50  $\mu$  100  $\mu$  30  $\mu$  10  $\mu$  250  $\text{\AA}$   $3.42 \times 10^{-5}$

5 100  $\mu$  100  $\mu$  30  $\mu$  15  $\mu$  165  $\text{\AA}$   $2.39 \times 10^{-5}$

比較例 1 200  $\mu$  - 50  $\mu$  45  $\mu$  140  $\text{\AA}$   $1.18 \times 10^{-5}$

2 - 400  $\mu$  30  $\mu$  - 400  $\text{\AA}$   $2.45 \times 10^{-5}$

3 100  $\mu$  100  $\mu$  60  $\mu$  30  $\mu$  240  $\text{\AA}$   $2.45 \times 10^{-5}$

## 実施例 6.

表面積  $165\text{m}^2/\text{g}$ 、気孔率 21%、平均気孔径が  $250\text{\AA}$  のオイルファース系活性炭 10 部および白金 7 部を PTFE 乳化液と攪拌混合する。この時炭粉しをいように PTFE 乳化液にはトリトン X-100 を 4 部加えた水溶液で 2 倍に希釈しておき、厚さ 0.8% のニッケル多孔性支持体上に均一に塗付する。余分の水を乾燥揮発させるが塗布膜に亀裂を生じない程度の湿潤状態にとどめる。実施例 2 の  $50\mu$  シート (A 層  $10\mu$ ) を A 層がこの触媒表面と接触するように圧着し、次いで B 層を完全に剥離する。最後にフロン-113 を用いて液状造孔剤を完全に抽出し、ニッケル多孔性支持体にリード線を接続することにより燃料電池用の電極を得た。この電極は平均孔径が約  $800\text{\AA}$  と微細なため電池に組み込んだ時にも電解液に対して充分の撥水性を持ち、非常に長期間の使用に耐える。また A 層の厚みが約  $10\mu$  と薄いため、燃料ガスの拡散がすみやかになされ単位面積あたりの反応電流密度の増加をもたらした。

-15-

実施例 7. 実施例 5 で得られた隔膜を逆浸透用セルに組み込み  $4000\text{ppm}$  の食塩水、 $75\text{kg}/\text{cm}^2$  の加圧下に  $200\text{cc}/\text{min}$  で供給したところ、透過液は  $150\text{ppm}$  となり塩排除率 98%、 $7.5\text{cm}^2$  の有効面積の液透過量は  $20\text{g}/\text{時間}$ 、であつた。

代理人 弁理士 青 木 秀

代理人 弁理士 吉 竹 昌 司



## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発 明 者

## (2) 特 許 出 願 人

## (3) 代 理 人

住 所 大阪市此花区恩貴島南之町60番地  
住友電気工業株式会社内

(電話大阪 461-1031)

氏 名 (5936) 弁理士 吉 竹 昌 司